

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-106717

(P2001-106717A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマト* (参考)

C 0 8 F 4/645
10/00C 0 8 F 4/645
10/004 J 0 2 8
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平11-290442

(22) 出願日 平成11年10月13日 (1999. 10. 13)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 池内 博通

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

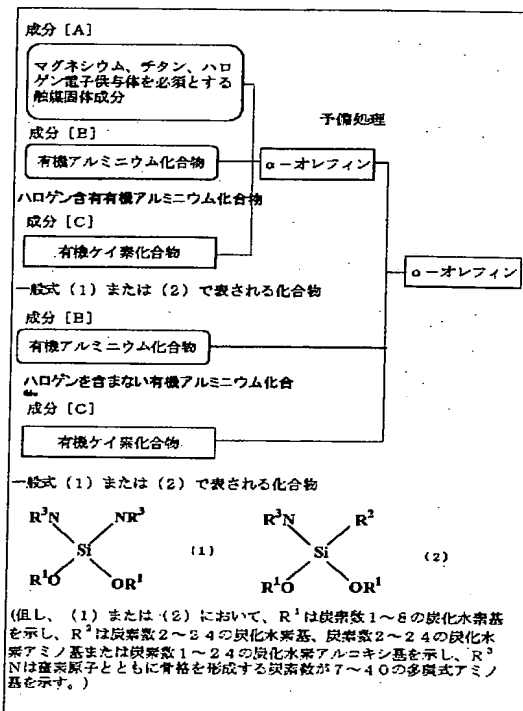
(72) 発明者 佐藤 博

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -オレフィンの重合方法及びそれによって製造される α -オレフィン重合体

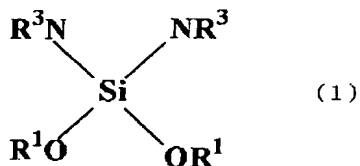
(57) 【要約】

【課題】 高活性で高立体規則性、且つ、広い分子量分布を有する α -オレフィン重合体を提供する。【解決手段】 [A] マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、[B] 有機アルミニウム化合物成分、[C] 特定の多環式アミノ含有有機ケイ素化合物成分を添加して α -オレフィンを重合または共重合する α -オレフィンの重合方法において、該 [A] 触媒固体成分がハロゲン含有有機アルミニウムの存在下で予備処理されたものであるを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

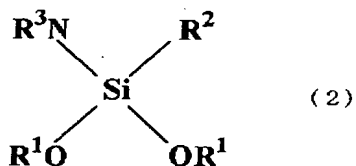
【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、[B] 有機アルミニウム化合物成分、[C] 一般式(1)または(2)で表される有機ケイ素化合物成分を添加して α -オレフィンを重合または共重合する α -オレフィンの重合方法において該[A]触媒固体成分がハロゲン含有有機アルミニウムの存在下で予備処理されたものであるを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

【化1】



【化2】



(但し、(1)または(2)において、 R^1 は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^2 は炭素数2～24の炭化水素基、炭素数2～24の炭化水素アミノ基又は炭素数1～24の炭化水素アルコキシ基を示し、 R^3N は窒素原子とともに骨格を形成する炭素数が7～40の多環式アミノ基を示す。)

【請求項2】 該[A]触媒固体成分の予備処理が、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物の存在下で α -オレフィンを予備重合するものであることを特徴とする請求項1に記載の α -オレフィンの重合方法。

【請求項3】 該[A]触媒固体成分の予備処理において、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物とハロゲン原子を含まない有機アルミニウム化合物の混合物の存在下で行われることを特徴とする請求項1又は2に記載の α -オレフィンの重合方法。

【請求項4】 該[A]触媒固体成分の予備処理において、さらに有機ケイ素化合物が添加されていることを特徴とする請求項1～3に記載の α -オレフィンの重合方法。

【請求項5】 請求項1～4に記載の重合方法により製造される α -オレフィン重合体の、GPC測定におけるポリスチレン換算で求めた重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比(M_w/M_n 値)が8～25であることを特徴とする請求項1～4に記載の α -オレフィンの重合方法。

【請求項6】 請求項1～5に記載の α -オレフィンの重合方法により製造される α -オレフィン重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲン含有有機アルミニウム存在下で予備処理をし、引き続いてハロゲン原子を含まない有機アルミニウム化合物と特定の構造を有する有機ケイ素化合物存在下で本重合を行うことにより、高活性で高立体規則性、且つ、分子量分布の広い α -オレフィンの単独重合体、あるいは、他の α -オレフィンとの共重合体を製造する方法およびそれによって得られた α -オレフィン重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、 α -オレフィンを重合するために、マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、周期率表1～3族金属の有機金属化合物、及び電子供与体からなる高活性担持型触媒系が、特開昭57-63310号公報、特開昭58-83016号公報、特開昭59-58010号公報、特開昭60-44507号公報などに数多く提案されている。さらに、特開昭62-11705号公報、特開昭63-259807号公報、特開平2-84404号公報、特開平4-202505号公報、特開平4-370103号公報などには、電子供与体として特定の有機ケイ素化合物を用いることを特徴とする重合触媒が開示されている。

【0003】 しかし、上記の担持型触媒系を用いて得られるプロピレン重合体は、通常、分子量分布は狭く、重合体熔融時の粘弾性が小さく、用途によっては、成形性、成形体の外観などに問題となる場合がある。この問題を改善するために、特開昭63-245408号公報、特開平2-232207号公報、特開平4-370103号公報などには、複数の重合器を用いる重合、あるいは、多段重合によって、分子量分布を拡大する方法が開示されている。しかし、このような方法は、煩雑な操作が必要で工業的に生産速度を下げざるを得ず、コスト面を含めて好ましくない。さらには、低分子量でしかも分子量分布の広いプロピレン重合体を複数の重合器で製造するには、一方の重合器で水素などの連鎖移動剤を過剰に用いて低分子量の重合体を製造しなければならず、耐圧限界のある重合器では重合温度を下げざるを得ず、生産速度に悪影響を及ぼす問題がある。

【0004】 また、特開平8-120021号公報、特開平8-143621号公報、特開平8-231663号公報には環状アミノシラン化合物を用いる方法が開示されているが、これらの具体的に記載されている化合物では、分子量分布が必ずしも広くないという問題がある。

【0005】 また、特開平6-25336号公報、特開平7-90012号公報、特開平7-97411号公報などには、複素環内の任意の炭素原子が珪素原子と直接結合している窒素原子含有複素環式置換有機ケイ素化合

物を用いる方法が開示されているが、分子量分布については記載されていない。また、特開平3-74393号公報、特開平7-173212号公報には、単環式アミノ基含有有機ケイ素化合物を用いる方法が開示されているが、分子量分布については記載されていない。

【0006】一方、分子量分布が広く、且つ、立体規則性の高いプロピレン重合体は、従来法で高立体規則性の低分子量プロピレン重合体と、高立体規則性の高分子量プロピレン重合体をあらかじめ別々に製造しておいて、それらを所望の割合で熔融混合する方法が考えられる。しかし、特に、低分子量プロピレン重合体と高分子量プロピレン重合体の分子量の差が大きい場合、均一に熔融混合することが極めて困難であり、ゲル生成、耐衝撃性の低下等の問題が生じる。

【0007】また、特開平10-218926等には、多環式アミノ基を有する有機ケイ素化合物を用いることにより、高立体規則性、且つ、広い分子量分布の α -オレフィン重合体を得られる方法が開示されているが、従来の有機ケイ素化合物を用いた場合に比べて重合活性が低いという問題があった。

【0008】

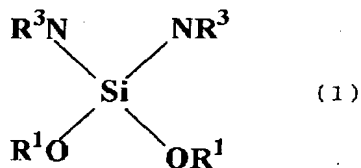
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の問題点を解決し、高活性で高立体規則性、且つ、広い分子量分布を有する α -オレフィン重合体を提供することを目的とする。

【0009】

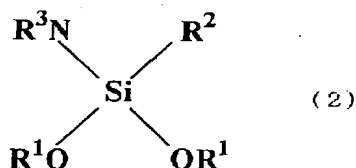
【課題を解決するための手段】[A] マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、[B] 有機アルミニウム化合物成分、[C] 一般式(1)または(2)で表される有機ケイ素化合物成分を添加して α -オレフィンを重合または共重合する α -オレフィンの重合方法において触媒固体成分がハロゲン含有有機アルミニウムの存在下で予備処理されたものであるを特徴とする α -オレフィンの重合方法及びそれによって製造される α -オレフィン重合体である。

【0010】

【化3】



【化4】



【0011】(但し、(1)または(2)において、 R^1 は炭素数1~8の炭化水素基を示し、 R^2 は炭素数2~24の炭化水素基、炭素数2~24の炭化水素アミノ基又は炭素数1~24の炭化水素アルコキシ基を示し、 R^3N は窒素原子とともに骨格を形成する炭素数が7~40の多環式アミノ基を示す。)

【0012】また、本発明は、該[A]触媒固体成分の予備処理が、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物の存在下で α -オレフィンを予備重合するものであることを特徴とする請求項1に記載の α -オレフィンの重合方法に関する。

【0013】また、本発明は、該[A]触媒固体成分の予備処理において、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物とハロゲン原子を含まない有機アルミニウム化合物の混合物の存在下で行われることを特徴とする請求項1又は2に記載の α -オレフィンの重合方法に関する。

【0014】また、本発明は、該[A]触媒固体成分の予備処理において、さらに有機ケイ素化合物が添加されていることを特徴とする請求項1~3に記載の α -オレフィンの重合方法に関する。

【0015】また、本発明は、上記の重合方法により製造される α -オレフィン重合体の、GPC測定におけるポリスチレン換算で求めた重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比(Mw/Mn値)が8~25であることを特徴とする請求項1~4に記載の α -オレフィンの重合方法に関する。

【0016】また、本発明は、上記の α -オレフィンの重合方法により製造される α -オレフィン重合体に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明において、成分[A]としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分を用いる。成分[A]の触媒固体成分の製造方法は特に限定されず、例えば、特開昭54-94590号公報、特開昭55-55405号公報、特開昭56-45909号公報、特開昭56-163102号公報、特開昭57-63310号公報、特開昭57-115408号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-83016号公報、特開昭58-138707号公報、特開昭59-149905号公報、特開昭60-23404号公報、特開昭60-32805号公報、特開昭61-18330号公報、特開昭61-55104号公報、特開平2-77413号公報、特開平2-117905号公報などに提案されている方法が採用できる。

【0018】成分[A]の代表的な製造方法として、

(1) 塩化マグネシウムなどのマグネシウム化合物、電子供与体、及び四塩化チタンなどのハロゲン化チタン化合物を共粉砕する方法、(2) 溶媒にマグネシウム化合物及び電子供与体を溶解し、この溶液にハロゲン化チタ

ン化合物を添加して触媒固体を析出させる方法などが挙げられる。

【0019】成分[A]としては、特開昭60-152511号公報、特開昭61-31402号公報、特開昭62-81405号公報に記載の触媒固体成分が、本発明の効果を達成する上で特に好ましい。これら記載の製造方法によれば、ハロゲン化アルミニウムとケイ素化合物を反応させ、さらにグリニャール化合物を反応させて固体を析出させる。上記反応で使用するのことができるハロゲン化アルミニウムは、無水のハロゲン化アルミニウムが好ましいが、吸湿性により完全に無水のものをうることが困難であり、少量の水分を含有するハロゲン化アルミニウムも用いることができる。ハロゲン化アルミニウムの具体例としては、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三沃化アルミニウムを挙げることができ、特に三塩化アルミニウムが好ましい。

【0020】上記反応で使用するケイ素化合物の具体例として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリメチルモノブトキシシランを挙げることができる。特に、メチルフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

【0021】ハロゲン化アルミニウムとケイ素化合物の反応における化合物の使用量は、元素比(Al/Si)で通常0.4~1.5、好ましくは0.7~1.3の範囲であり、反応するに際しヘキサン、トルエンなどの不活性溶媒を使用することが好ましい。反応温度は通常10~100℃、好ましくは20~80℃であり、反応時間は通常0.2~5時間、好ましくは0.5~3時間である。

【0022】上記反応で使用するマグネシウム化合物の具体例としては、エチルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、プロピルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムアイオダイドが挙げられる。マグネシウム化合物の溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジイソアミルエーテル等の脂肪族エーテル、テトラヒドロフランなどの脂肪族環状エーテルを使用することができる。

【0023】マグネシウム化合物の使用量は、前記ハロゲン化アルミニウムとケイ素化合物の反応生成物の調製

に使用されたハロゲン化アルミニウムに対する元素比(Mg/Al)で通常0.5~3、好ましくは1.5~2.3の範囲である。反応温度は通常-50~100℃、好ましくは-20~50℃、反応時間は通常0.2~5時間、好ましくは0.5~3時間である。

【0024】ハロゲン化アルミニウムとケイ素化合物との反応、続いてグリニャール化合物との反応において得られた白色系の固体を、電子供与体及びハロゲン化チタン化合物と接触処理する。接触処理の方法としては、

(1) 固体をハロゲン化チタン化合物で処理した後、電子供与体で処理し、さらに再度ハロゲン化チタン化合物で処理する方法、および、(2) 固体をハロゲン化チタン化合物と電子供与体の共存下で処理した後、ハロゲン化チタン化合物で処理する方法などの従来良く知られた方法が採用できる。

【0025】例えば、上記固体を不活性溶媒中に分散させ、これに電子供与体または/及びハロゲン化チタン化合物を溶解する、あるいは不活性溶媒を使用せずに電子供与体または/及び液状ハロゲン化チタン化合物の中に固体を分散させる。この場合、固体と電子供与体または/及びハロゲン化チタン化合物との接触処理を攪拌下、温度は通常50~150℃、接触時間は特に制限はないが通常0.2~5時間で行うことができる。また、この接触処理を複数回行うこともできる。

【0026】接触処理に使用できるハロゲン化チタン化合物の具体例としては、テトラクロロチタン、テトラブロモチタン、トリクロロモノブトキシチタン、トリブロモモノエトキシチタン、トリクロロモノイソプロポキシチタン、ジクロロジエトキシチタン、ジクロロジブトキシチタン、モノクロロトリエトキシチタン、モノクロロトリブトキシチタンを挙げることができる。特に、テトラクロロチタン、トリクロロモノブトキシチタンが好ましい。

【0027】上記の接触処理で使用する電子供与体としては、ルイス塩基性の化合物であり、好ましくは芳香族ジエステル、特に好ましくは、オルトフタル酸ジエステルである。オルトフタル酸ジエステルの具体例としては、オルトフタル酸ジエチル、オルトフタル酸ジ n -ブチル、オルトフタル酸ジイソブチル、オルトフタル酸ジペンチル、オルトフタル酸ジ n -ヘキシル、オルトフタル酸ジ 2 -エチルヘキシル、オルトフタル酸ジ n -ヘプチル、オルトフタル酸ジ n -オクチルなどが挙げられる。

【0028】また、電子供与体として、特開平3-706号公報、同3-62805号公報、同4-270705号公報、同6-25332号公報に示されているようなジエーテル化合物を用いてもよい。例えば、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-sec-ブチル-1,3-ジメ

トキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-ジシクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンなどが挙げられる。

【0029】上記の接触処理の後に、一般には処理固体を処理混合物から分離し、不活溶剤で充分洗浄して得られる固体を、本発明の触媒固体成分[A]として得られる。

【0030】本発明では、上記で得られた触媒固体成分[A]を本重合の前に予備処理する。予備処理する方法としては、以下の方法がある。ここで言う予備処理とは、予備接触もしくは予備重合を意味する。

(1) 触媒固体成分[A]をハロゲン含有有機アルミニウム化合物で予備接触する方法。

(2) 触媒固体成分[A]をハロゲン含有有機アルミニウム化合物とハロゲン原子を含まない有機アルミニウム化合物の混合物で予備接触する方法。

(3) 触媒固体成分[A]をハロゲン含有有機アルミニウム化合物の存在下での存在下で α -オレフィンを予備重合する方法。

(4) 触媒固体成分[A]をハロゲン含有有機アルミニウム化合物とハロゲン原子を含まない有機アルミニウム化合物の混合物の存在下、 α -オレフィンで予備重合する方法。

(5) 上記(1)～(4)の方法において、さらに有機ケイ素化合物が添加されている方法。

【0031】予備処理における、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物の使用量は、触媒固体成分中のチタンとアルミニウムのモル比(Ti:Al)として、1:0.5～1:3.0が好ましく、特に1:1～1:1.0が好ましい。

【0032】予備処理において、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物とハロゲン原子を含まない有機アルミニウム化合物の混合物を用いる場合は、そのモル比は、

(ハロゲン含有有機アルミニウム化合物):(ハロゲン原子を含まない有機アルミニウム化合物)=1:0.1～1:5が好ましい。特に1:0.5～1:1.5が好ましい。

【0033】予備処理においてさらに有機ケイ素化合物を添加する場合、触媒固体成分中のチタンとケイ素のモル比(Ti:Si)として1:0.01～1:1.0が好ましい。また、アルミニウムとケイ素のモル比(Al:Si)として、1:0.01～1:2が好ましい。

【0034】予備処理においてさらに有機ケイ素化合物を添加する場合、上記の[C]一般式(1)または

(2)で表される有機ケイ素化合物が好ましい。

【0035】予備処理が、触媒固体成分[A]を α -オレフィンで予備重合する方法である場合の予備重合割合としては、予備重合体量/成分[A](重量比)で0.01～1.000、好ましくは0.1～2.0である。予備重合の効果としては、重合活性の向上、重合体の立体規則性の向上に加えて重合体の粒子形状(モルホロジー)の安定化が挙げられる。

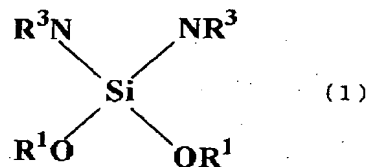
【0036】本発明における予備処理は、気相法、スラリー法、バルク法などで行うことができる。予備処理において得られた固体は分離してから本重合に用いる、あるいは分離せずに本重合を続けて行うことができる。

【0037】本発明の有機アルミニウム化合物成分[B]としては、ハロゲン原子を含まない有機アルミニウム化合物、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物などが使用できる。ハロゲン原子を含まない有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリ n -ヘキシルアルミニウム、トリ n -オクチルアルミニウム、トリ n -デシルアルミニウムが挙げられる。また、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物の具体例としては、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムダイクロライド、イソブチルアルミニウムダイクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ n -プロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライドなどが挙げられる。前記有機アルミニウム化合物類はいずれも混合物としても使用することができる。この中でも特にジエチルアルミニウムクロライド、トリエチルアルミニウムが好ましい。

【0038】本重合は、成分[C]一般式(1)又は(2)で表わされる有機ケイ素化合物成分を添加して α -オレフィンを重合または共重合する。

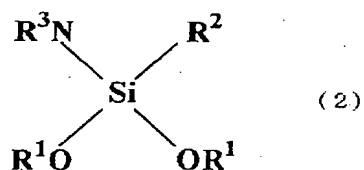
【0039】

【化5】



【0040】

【化6】



(但し、(1)または(2)において、 R^1 は炭素数1

～8の炭化水素基を示し、 R^2 は炭素数2～24の炭化水素基、炭素数2～24の炭化水素アミノ基又は炭素数1～24の炭化水素アルコキシ基を示し、 R^3N は窒素原子とともに骨格を形成する炭素数が7～40の多環式アミノ基を示す。)

【0041】 R^1 は炭素数1～8の炭化水素基であり、炭素数1～8の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基などが挙げられる。具体例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*ter*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。特に好ましくはメチル基である。

【0042】 R^2 は炭素数2～24、好ましくは2～8の炭化水素基、炭素数2～24、好ましくは2～8の炭化水素アミノ基、または、炭素数1～24、好ましくは1～8の炭化水素アルコキシ基である。中でも、炭素数2～24の炭化水素基または炭素数2～24の炭化水素アミノ基が挙げられる。

【0043】炭素数2～24の炭化水素基の具体例として、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*ter*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、デキシル基、フェニル基、ベンジル基、トルイル基などが挙げられる。又、トリメチルシリルメチル基、ビストリメチルシリルメチル基などのケイ素原子を含有する炭化水素基が挙げられる。

【0044】炭素数2～24の炭化水素アミノ基の具体例として、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチル*n*-プロピルアミノ基、ジ*n*-プロピルアミノ基、エチルイソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、ヘキサメチレンイミノ基などが挙げられる。炭素数1～24の炭化水素アルコキシ基の具体例として、メトキシ基、*iso*-プロポキシ基、*ter*-ブトキシ基などが挙げられる。

【0045】上記の中でも、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基などのプロピル基、*iso*-ブチル基、*ter*-ブチル基などのブチル基、シクロペンチル基、ジエチルアミノ基、*ter*-ブトキシ基などが好適に用いられる。

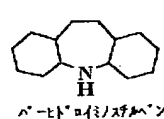
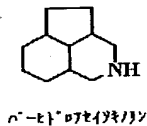
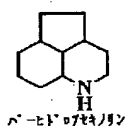
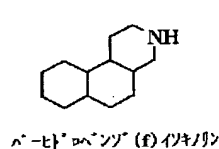
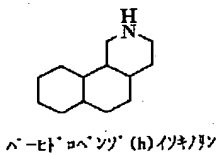
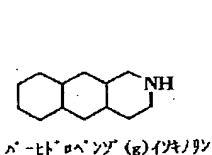
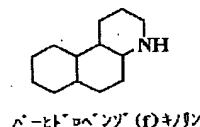
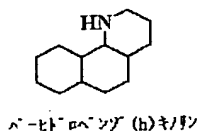
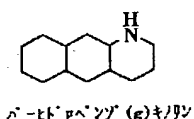
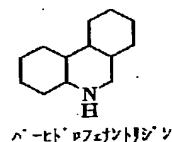
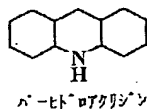
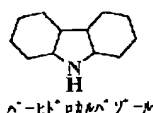
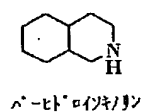
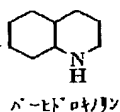
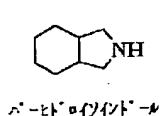
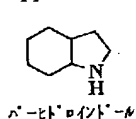
【0046】 R^3N は窒素原子とともに骨格を形成する炭素数が7～40の多環式アミノ基である。該多環式アミノ基としては、飽和多環式アミノ基であっても、環の一部または全部が不飽和である多環式アミノ化合物であってもよい。該多環式アミノ基の窒素原子は、有機ケイ素化合物のケイ素原子と直接結合(Si-N結合)する。すなわち、第二級アミンである R^3NH の水素原子が外れてSiとNが化学結合したものである。一般式(1)において二つの R^3N 基は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0047】 R^3NH の具体例としては、下記の化学構造式で示すように、

【0048】

【化7】

11



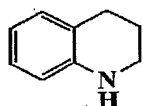
【0049】パーヒドロインドール、パーヒドロイソインドール、パーヒドロキノリン、パーヒドロイソキノリン、パーヒドロカルバゾール、パーヒドロアクリジン、パーヒドロフェナントリジン、パーヒドロベンゾ(g)キノリン、パーヒドロベンゾ(h)キノリン、パーヒドロベンゾ(f)キノリン、パーヒドロベンゾ(g)イソキノリン、パーヒドロベンゾ(h)イソキノリン、パーヒドロベンゾ(f)イソキノリン、パーヒドロアセキノリン、パーヒドロアセイソキノリン、パーヒドロイミノ*

*スチルベンのようなアミン化合物、さらには前記アミン化合物において窒素原子以外の水素原子の一部がアルキル基、フェニル基、シクロアルキル基で置換されたアミン化合物を挙げることができる。

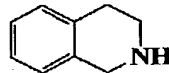
【0050】また、 R^3NH としては、下記の化学構式で示すように、

【0051】

【化8】



1,2,3,4-テトラヒドロキノリン



1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン

【0052】1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリンなどの環の一部が不飽和である多環状アミノ基、さらには窒素原子以外の水素原子の一部がアルキル基、フェニル基、シクロアルキル基で置換されたアミン化合物を挙げることができる。

【0053】特に好ましい R^3NH は、パーヒドロキノリン、パーヒドロイソキノリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリンおよびそれらの誘導体を挙げることができる。

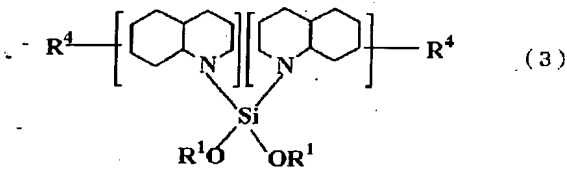
【0054】一般式(1)で表される有機ケイ素化合物としては、一般式(3)で表されるビス(パーヒドロキノリン)化合物、一般式(4)で表されるビス(パーヒドロイソキノリン)化合物、一般式(5)で表される(パーヒドロキノリン)(パーヒドロイソキノリン)化合物、一般式(6)で表されるビス(1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン)化合物、一般式(7)で表されるビス(1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリン)化合物、一般式(8)で(1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン)(1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリン)

13

ノ) 化合物などが挙げられる。

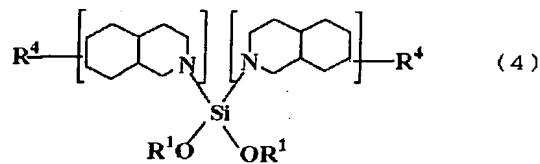
【0055】

【化9】



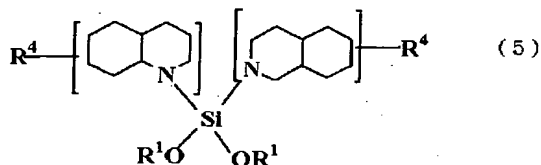
【0056】

【化10】



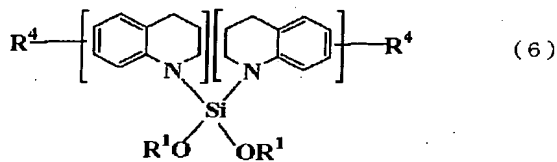
【0057】

【化11】



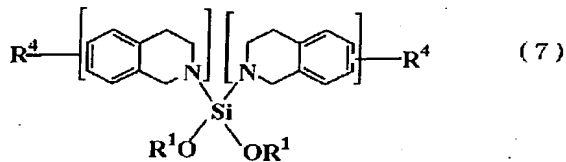
【0058】

【化12】



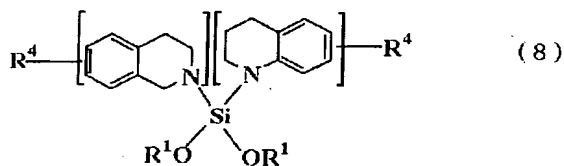
【0059】

【化13】



【0060】

【化14】



【0061】 R⁴はR³Nの飽和環上の置換基を表し、水

14

素、又は、炭素数1～24の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基である。R⁴として好ましいのは、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基などが挙げられる。R³Nの飽和環上の炭化水素置換基は1以上であってもよい。

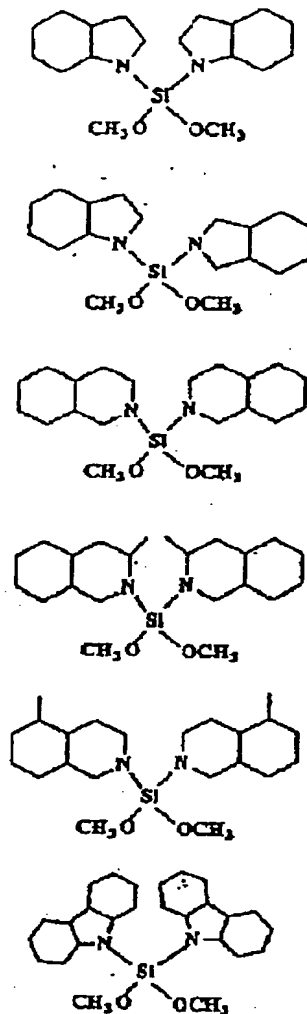
【0062】一般式(3)で表される化合物としては、ビス(パーヒドロキノリノ)ジメトキシシランなどが挙げられる。

- 10 【0063】また、ビス(2-メチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(3-メチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(4-メチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(5-メチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(6-メチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(7-メチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(8-メチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(9-メチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(10-メチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシランなどのビス(メチル置換パーヒドロキノリノ)ジメトキシシランが挙げられる。

- 【0064】また、ビス(2,3-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(2,4-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(2,5-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(2,6-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(2,7-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(2,8-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(2,9-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(2,10-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(3,4-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(3,5-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(3,6-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(3,7-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(3,8-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(3,9-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(3,10-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(4,5-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(4,6-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(4,7-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(4,8-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(4,9-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(4,10-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(5,6-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(5,7-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(5,8-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(5,9-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(5,10-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(6,7-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(6,8-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(6,9-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(6,10-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(7,8-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(7,9-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(7,10-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(8,9-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(8,10-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(9,10-ジメチルパーヒドロキノリノ)ジメトキシシランが挙げられる。

【0083】一般式(8)で表される化合物の中で特に好ましいのは、(1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリノ)(1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリノ)ジメトキシシランである。

【0084】一般式(1)で表される有機ケイ素化合物*

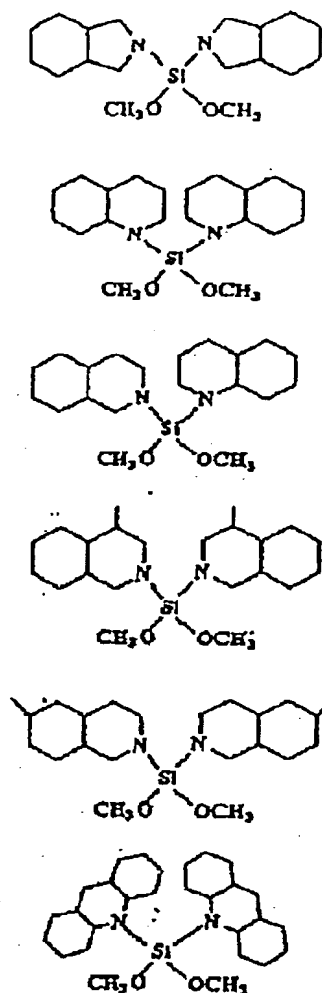


【0086】

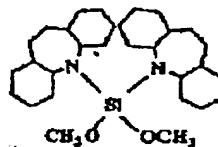
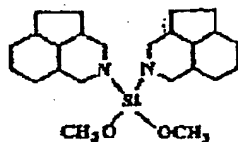
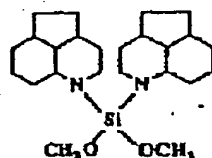
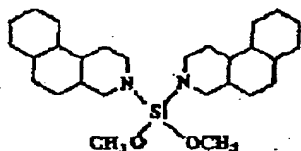
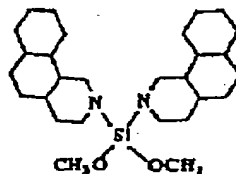
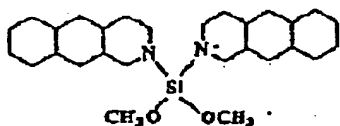
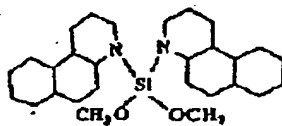
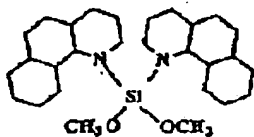
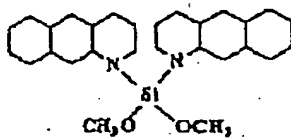
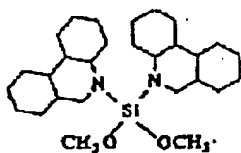
*の具体例としては、下記に化学構造式で示される化合物を挙げられる。

【0085】

【化15】



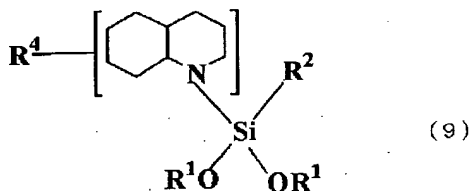
【化16】



【0087】一般式(2)で表される有機ケイ素化合物としては、一般式(9)で表されるパーヒドロキノリノ化合物、一般式(10)で表されるパーヒドロイソキノリノ化合物などが挙げられる。

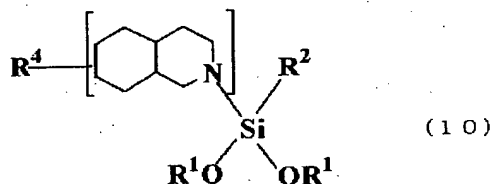
【0088】

【化17】



【0089】

【化18】



【0090】 R^4 は R^3N の飽和環上の置換基を表し、水素、又は、炭素数1~24の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基である。 R^4 として好ましいのは、水素、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*ter*-ブチル基、*sec*-ブチル基などが挙げられる。また、 R^3N の飽和環上の炭化水素置換基は1以上であってもよい。

【0091】一般式(9)で表される化合物としては、エチル(パーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、*n*-プロピル(パーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、*iso*-プロピル(パーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、*n*-ブチル(パーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、*iso*-ブチル(パーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、

ブチル (2-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、sec-ブチル (2-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、n-ペンチル (2-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、iso-niペンチル (2-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、シクロペンチル (2-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、n-ヘキシル (2-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、シクロヘキシル (2-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、テキシル (2-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、n-オクチル (2-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、フェニル (2-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシランなどの2-メチルパーヒドロイソキノリノシラン化合物が挙げられる。

【0097】また、iso-プロピル (3-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル (4-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル (5-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル (6-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル (7-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル (8-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル (9-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラ

ン、iso-プロピル (10-メチルパーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシランなどのメチル置換パーヒドロイソキノリノシラン化合物が挙げられる。

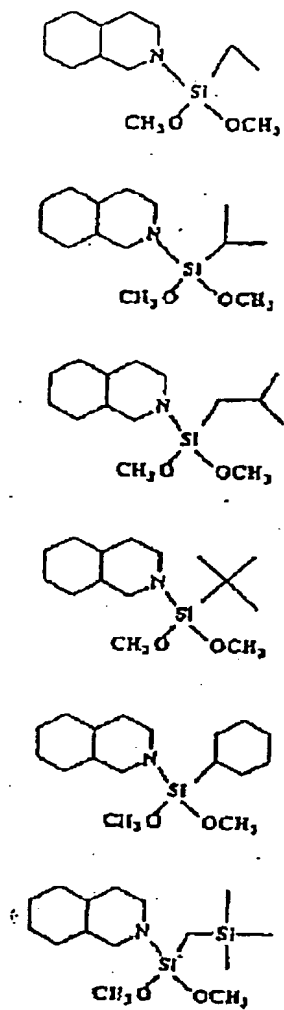
【0098】上記の中でも、エチル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、n-プロピル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、iso-プロピル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、n-ブチル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、iso-ブチル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、tert-ブチル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、sec-ブチル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、シクロペンチル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、n-ヘキシル (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、ピペリジノ (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン、tert-ブトキシ (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシランジエチルアミノ (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシランなどの化合物が好適である。

20 【0099】一般式(2)で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、下記に化学構造式で示される化合物を挙げられる。

【0100】

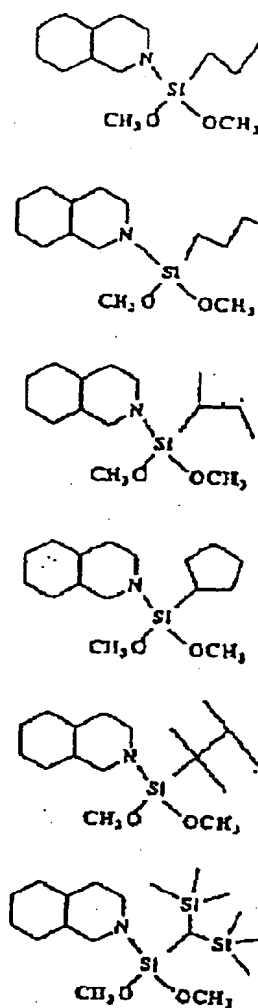
【化19】

29

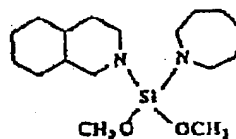
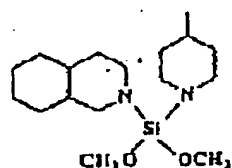
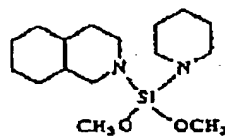
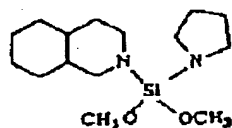
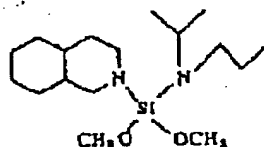
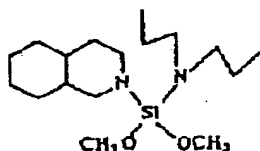
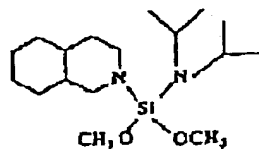
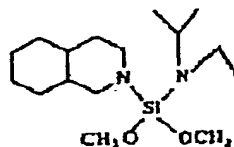
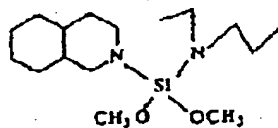
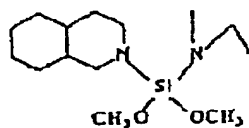
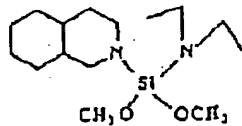
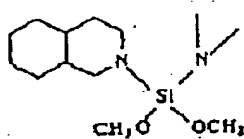


[0101]

30



[化20]



【0102】上記の飽和多環式アミノ基を2個有する有機ケイ素化合物には、飽和多環式アミノ基の部分に幾何異性体、すなわち、シス体およびトランス体が存在するため、(トランス-多環式アミノ) (トランス-多環式アミノ) ジアルコキシシラン (シス-多環式アミノ) (シス-多環式アミノ) ジアルコキシシラン、(トランス-多環式アミノ) (シス-多環式アミノ) ジアルコキシシランが存在する。具体例として、ビス(トランス-スーパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(シス-スーパーヒドロキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(トランス-スーパーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン、ビス(シス-スーパーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシランなどが挙げられる。これらの異性体を単独で、あるいは異性体の混合物で、本発明の成分[C]として用いてもよい。

【0103】一般式(1)で表される有機ケイ素化合物成分[C]は、たとえば、テトラメトキシシランと、HNR第二級アミンのマグネシウムあるいはリチウム塩の二当量との反応により合成することができる。また、一

般式(2)で表される成分[D]は、アルキルトリメトキシシランと、HNR第二級アミンのマグネシウムあるいはリチウム塩との当量反応により合成することができる。

【0104】本重合における成分[C]の使用量は、成分[B]のアルミニウムに対するシランのモル比(Si/A1)でそれぞれ0.01~2.0が好ましく、特に0.05~0.5が好ましい。

【0105】本発明における本重合方法としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの無極性溶媒を使用するスラリー重合法、モノマーを気体状態で触媒と接触して重合を行う気相重合法、あるいは液化状態のモノマーを溶媒としてその中で重合させるバルク重合法などが採用できる。また、上記本重合方法で、連続重合、バッチ重合のいずれを行ってもよい。

【0106】重合圧力は通常0.1~20MPa、好ましくは1~6MPa、重合温度は通常10~150℃、

好ましくは30~100℃、特に好ましくは60~90℃である。重合時間は通常0.1~10時間、好ましくは0.5~7時間の範囲である。

【0107】本発明においては、本重合時には、有機アルミニウム化合物成分[B]を加えて重合することが好ましい。本重合時に有機アルミニウム化合物成分[B]を用いる場合は、成分[B]の使用量は、触媒固体成分[A]のチタン原子に対してAl/Tiモル比が10~1000、好ましくは100~600である。

【0108】本発明においては、水素などの連鎖移動剤を使用することができる。所望の分子量を有するα-オレフィン重合体を製造するための水素の使用量は、重合方法及び重合条件によって、適宜決定することができる。

【0109】本発明において、α-オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテンなどを挙げることができる。本発明ではフィルムのヒートシール温度を下げるため、融点を下げたり、フィルムの透明性を高めるなどの目的でα-オレフィンの重合において少量のエチレンあるいは他のα-オレフィンと共重合することもできる。

【0110】また、α-オレフィン重合体からの成形体の低温衝撃強度を高めるために上記α-オレフィンの重合、共重合の後に、さらにα-オレフィンとエチレンとを共重合するいわゆるブロック共重合体の製造も行うことができる。

【0111】本発明における触媒系は触媒活性が高く、しかも得られるα-オレフィン重合体の立体規則性が高く、しかも、分子量分布が広い。分子量分布はGPC測定におけるポリスチレン換算で求めた重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比(M_w/M_n値)が8~25で、しかも、Z平均分子量M_zと重量平均分子量M_wとの比(M_z/M_w値)が5以上であることが好ましい。

【0112】本発明で得られるα-オレフィン重合体は、分子量分布が広いこと、熔融粘弾性が高く、特にフィルム等の成膜性にすぐれるほか、射出成形体においてはフローマークに代表される外観不良の問題もない。本発明で得られるα-オレフィン重合体は、単独で用いるだけでなく、コンパウンド用材として、他のプラスチック、エラストマーとのブレンド、さらにグラスファイバー、タルクなどの無機、有機フィラーの強化剤、その他結晶核剤を混合使用でき、特に限定されないが、自動車、家電などの構造材料としてすぐれた性能を発揮できる。

【0113】

【発明の効果】本発明における触媒を用いて、α-オレフィンを重合した場合に、特に重合活性が高く、立体規則性が高く、且つ、分子量分布の広いα-オレフィン重合体を製造することができる。さらには、エチレンある

いは他のα-オレフィンとの共重合においては、ランダム性がよく、熔融粘弾性の高い共重合体を製造できる。

【0114】本発明で得られたα-オレフィン重合体は、従来の重合活性の低い第二世代触媒と呼ばれる三塩化チタン型触媒で得られたα-オレフィン重合体と同程度の分子量分布を有するため、成形性がよく、またフローマークなどの成形体の外観不良などの問題もない。従って、本発明で用いた触媒系は、三塩化チタン型触媒の代替としての使用が可能であり、三塩化チタン型触媒に比べて重合活性が極めて高いため、それまで必須であった重合体中の触媒残渣を除去する工程、すなわち、多量の有機溶剤を使用する脱灰工程を省略することができ、重合プロセスの簡略化、製造コストの低減に有益である。

【0115】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。実施例において、「重合活性」とは、触媒固体1g当たりのα-オレフィンの重合体の収量(Kg)である。

【0116】熔融流動性(MFR)は、ASTM-D1238にしたがって測定した230℃、2.16Kgの加重下で10分間の熔融重合体の重量(g)を表す。H.1とは重合体を沸騰n-ヘプタンで6時間抽出試験を行った時の割合(不溶分ポリマー重量/仕込みポリマー重量×100%)である。融点(T_m)はDSC(セイコー電子工業製SSC-5200DSC-220C)を用いて測定した。測定方法は試料10mgを23℃から230℃まで毎分10℃の速度で昇温し、そのまま5分間保持したのちに230℃から40℃まで毎分5℃の速度で降温し、再び40℃から230℃まで毎分10℃の速度で昇温した際の融点を測定した。

【0117】重合体の立体規則性の指標であるマイクロクティシティーを調べたアイソペンタッド分率(mmm)%は、プロピレン重合体においてMacromolecules 8, 687(1975)に基づいて帰属した¹³C-NMRスペクトルのピーク強度比より算出した。¹³C-NMRスペクトルは、日本電子製EX-400の装置を用い、TMSを基準とし、温度130℃、スキャン回数8000、o-ジクロロベンゼン溶媒を用いて測定した。

【0118】分子量分布は、ポリスチレンを標準物質として用いたGPC(ウォーターズ社製150CV型、o-ジクロロベンゼン溶媒、カラムSHODEX、温度145℃、濃度0.05wt%)から求めた重量平均分子量M_w及び数平均分子量M_nの比M_w/M_n、Z平均分子量M_z及び重量平均分子量M_wの比M_z/M_wによって評価した。

【0119】実施例1

(1) 触媒固体成分[A]の調製

無水塩化アルミニウム15mmolをトルエン40mLに添加し、次いで、メチルトリエトキシシラン15mm

0.1を攪拌下に滴下し、滴下終了後25℃で1時間反応させた。反応生成物を-5℃に冷却した後、攪拌下にブチルマグネシウムクロライド30mmolを含むジイソプロピルエーテル18mLを30分間で反応生成物に滴下し、反応溶液の温度を-5~0℃の範囲内に保った。滴下終了後徐々に昇温し、30℃で1時間反応を続けた。析出した固体を濾別し、トルエン及びn-ヘプタンで洗浄した。次に、得られた固体4.9gをトルエン30mLに懸濁させ、この懸濁液に四塩化チタン150mmol、フタル酸ジ-n-ヘプチル3.3mmolを添加し、攪拌下に90℃で1時間反応させた。同温度で固体をろ別し、トルエン、次いでn-ヘプタンで洗浄した。さらに、再度固体をトルエン30mLに懸濁させ、四塩化チタン150mmolを添加し、攪拌下に90℃で1時間反応させた。同温度で固体を濾別し、固体をトルエン次いでn-ヘプタンで洗浄した。得られた触媒固体成分中のチタン含有量は3.55wt%であった。

【0120】(2) 予備重合

攪拌機を備えた内容積200mLのフラスコ内に蒸留・脱水n-ヘプタン100mL、有機アルミニウム化合物成分[B]としてジエチルアルミニウムクロライド1.2mmol、有機ケイ素化合物成分[C]としてビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン0.2mmolを順次注入した後、上記で得られた触媒固体成分[A]のn-ヘプタンスラリーをTi原子換算で0.3957mmolを添加(成分[A]/成分[B]/成分[C]モル比=1/3/0.5)し、23℃で10分間熟成した。その後、常圧にてプロピレンガスを100mL/minの流速でフラスコ内に連続的にフィードし5分間予備重合を行った。

【0121】(3) プロピレンの重合

攪拌機付の内容積2Lのステンレス製オートクレープ内に上記で得られた予備重合触媒固体成分のn-ヘプタンスラリーをチタン原子換算で0.005mmol及び有機アルミニウム化合物成分[B]としてトリエチルアルミニウムを2.2mmol、有機ケイ素化合物成分

* [C]として、ビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン0.36mmolを入れ、次いで0.12MPaの水素、液化プロピレン1.2Lを導入した。オートクレープを70℃に昇温し、内温を70℃に保ち、1時間重合を行った。重合終了後、未反応プロピレンガスを放出し、重合体を60℃で20時間減圧乾燥して、白色の粉末状ポリプロピレンを得た。結果を表1及び表2に示した。

【0122】実施例2

予備重合時に有機アルミニウム化合物成分[B]としてジエチルアルミニウムクロライド0.6mmolに代えてジエチルアルミニウムクロライド0.6mmol、トリエチルアルミニウム0.6mmolを入れた以外は実施例1と同様に行った。結果を表1及び表2に示した。

【0123】実施例3

予備重合時に有機ケイ素化合物成分[C]としてビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン0.2mmolを用いなかったこと以外は実施例1と同様に行った。結果を表1及び表2に示した。

【0124】比較例1

予備重合時に有機アルミニウム化合物成分[B]としてジエチルアルミニウムクロライド1.2mmolに代えてトリエチルアルミニウム1.2mmolを入れた以外は実施例1と同様に行った。結果を表1及び表2に示した。

【0125】比較例2

予備重合時に有機アルミニウム化合物成分[B]としてジエチルアルミニウムクロライド1.2mmolに代えてトリエチルアルミニウム1.2mmolを入れ、有機ケイ素化合物成分[C]としてビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン0.2mmolを用いなかったこと以外は実施例1と同様に行った。結果を表1及び表2に示した。

【0126】

【表1】

実施例	予備処理		重合活性 (Kg/g-Hr)	MFR (g/10min)	H.I (%)
	[B]成分	[C]成分			
1	ジエチルアルミニウムクロライド	ビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン	41.3	17.5	96.9
2	ジエチルアルミニウムクロライド トリエチルアルミニウム	ビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン	42.3	17.6	96.5
3	ジエチルアルミニウムクロライド	—	41.3	17.2	96.3
比較例					
1	トリエチルアルミニウム	ビス(パーヒドロイソキノリノ)ジメトキシシラン	31.1	18.8	96.7
2	トリエチルアルミニウム	—	31.0	16.7	97.2

*

【0127】

【表2】

実施例	Tm (°C)	Mw/Mn	Mz/Mw	mmmm (%)
1	164.0	18.0	5.6	97.4
2	163.8	17.5	5.3	97.5
3	163.9	18.5	5.1	97.4
比較例				
1	164.0	20.2	5.1	97.8
2	164.0	13.9	4.8	97.7

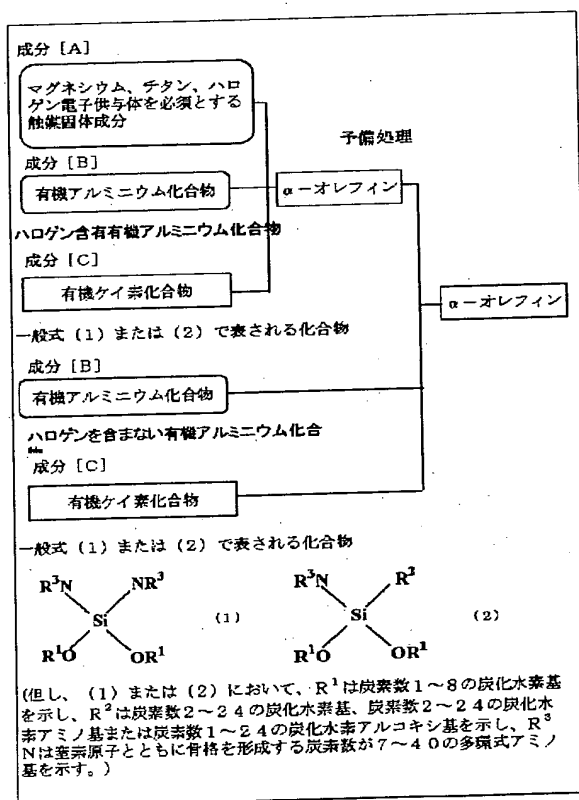
【0128】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒成分の調製過程および重合方法を示すフローチャートである。

10

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB01A AC04A AC05A
AC06A BA02A BA02B BB01A
BB01B BC06A BC15B BC16A
BC17A BC19A BC39A BC39B
CA18A CA27A CA44A CB91A
CB92A DA02 DA03 DA04
DA08 DA09 EB03 EB04 EB05
EB07 EB09 EC01 EC02 FA01
FA02 FA04 GA06 GA12 GB01
4J100 AA00P AA03P AA04P AA16P
AA17P AA19P CA01 CA04
DA04 FA09 FA43